

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 03 c, 3/30

C 03 c, 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

32 b, 3/30

32 b, 3/00

9

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 1 941 191

Aktenzeichen: P 19 41 191.7-45

Anmeldetag: 13. August 1969

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 14. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von transparenten, glasigen, glasig-kristallinen oder kristallinen anorganischen Mehrkomponentenstoffen, vorzugsweise in dünnen Schichten, bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Jenaer Glaswerk Schott & Gen, 6500 Mainz

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Dislich, Dipl.-Chem. Dr. Helmut; Hinz, Paul; Kaufmann, Reinhard; 6500 Mainz

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

FR-PS 1 524 490

DT 1 941 191

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten, anorganischen, insbesondere glasigen Mehrkomponentenstoffen, vorzugsweise in dünnen Schichten.

Unter den transparenten Mehrkomponentenstoffen haben die Gläser die größte Bedeutung. Mehrkomponentengläser werden nach bekannten Verfahren im Schmelzfluß hergestellt, d. h. bei Temperaturen weit oberhalb des Transformationsbereiches bei Viskositäten meist im Bereich von etwa 10^8 bis etwa 10^9 Poise. Erst in diesem Temperatur- bzw. Viskositätsbereich können die einzelnen Bestandteile des Gemenges (meist Oxide) in der zur Glasbildung notwendigen Weise miteinander reagieren. Mitunter sind die zur Erreichung des genannten Viskositätsbereiches erforderlichen Temperaturen so hoch, daß der praktischen Durchführbarkeit des Schmelzverfahrens große Schwierigkeiten entgegenstehen.

Es ist auch bekannt, Gläser mit 89,6 bis 94,7 Gewichtsprozent SiO_2 und 5,3 bis 10,4 Gewichtsprozent TiO_2 aus einer Mischung der Tetrachloride des Siliciums und Titans durch Erhitzen im Acetylen-Sauerstoff-Brenner auf über 1800°C und Aufbrennen auf eine Unterlage herzustellen. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, und die Mischung der Tetrachloride im Brenner ist nur schwer reproduzierbar.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, nach dem Gläser unterhalb der üblichen Schmelztemperatur erschmolzen werden, wobei mindestens einer der Hauptbestandteile des Glases in Form einer flüssigen oder gelösten organischen Verbindung mit den anderen Bestandteilen vermischt, hydrolysiert und geliert wird, worauf die Masse durch Wärmeeinwirkung in einen oxydischen Formkörper umgewandelt wird.

Dieses bekannte Verfahren strebt insbesondere die Gewinnung von an sich sehr hochschmelzendem Glas bei tieferen als den üblichen Temperaturen an. Beispielsweise werden nach diesem bekannten Verfahren Gläser bei etwa 1600°C gewonnen, deren Herstellungstemperaturen nach klassischen Verfahren viel höher liegen. Glasige Schichten auf beliebigen Substraten können nach diesem Verfahren nicht erzeugt werden.

Ein Verfahren, Gläser bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, etwa im Transformationsbereich, herzustellen, ist nicht bekannt.

Transparente Schichten, hergestellt nach bekannten Verfahren, können aus Einzeloxiden oder Mischoxiden bestehen. Dabei wird von einer hydrolysierbaren Verbindung ausgegangen, die aus einem Lösungsmittel auf die Unterlage aufgebracht, dort hydrolysiert und durch Temperaturerhöhung in eine Oxidschicht umgewandelt wird. So werden z. B. SiO_2 - und TiO_2 -Schichten ohne Durchlaufen der Schmelzphase hergestellt. Bei der Herstellung von Mischoxidschichten ist das Verfahren begrenzt auf solche Elemente, die — jedes für sich — gegenüber der Umgebung, in der Regel also Luft mit den üblichen Feuchtigkeitsgehalten, beständige Oxide bilden. Es ist kein Weg bekanntgeworden, etwa Alkali- oder Erdalkalioxide in solche Schichten einzuführen.

Gerade die Einführung der als Glaswandler bekannten Alkali- und Erdalkalioxide würde jedoch einen wesentlichen technischen Vorteil insofern bedeuten, als sie die Kristallisationsneigung solcher Schichten, oft ausgelöst durch Bestandteile der Unterlage, vermindern würde und auch zu einem kompakteren Aufbau solcher Schichten führen würde, sowie dadurch, daß nunmehr bis zum Transformationsbereich erhitzt

werden kann, wodurch die Schichten sich ordnen und verdichten können. Die Einzeloxid- und Mischoxidschichten hingegen haben ihre Transformationsbereiche bei solch hohen Temperaturen, daß sie in der Regel nicht bis zu diesem Bereich erhitzt werden können, weil die Unterlagen diese Temperaturen nicht vertragen.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß kein allgemeines und auf viele Elemente anwendbares Verfahren zur Herstellung von transparenten Mehrkomponentenstoffen weit unterhalb der Schmelztemperaturen bekanntgeworden ist.

Die Erfindung betrifft ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von transparenten, insbesondere glasigen Mehrkomponentenstoffen, vorzugsweise in dünnen Schichten, bei dem die Einzelkomponenten als — vorzugsweise hydrolysierbare — Verbindungen in Lösung gebracht werden und anschließend das Lösungsmittel verdampft wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß miteinander reagierende Einzelkomponenten in Lösung gebracht werden und die Lösung vorzugsweise in Gegenwart von Feuchtigkeit auf Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Mehrkomponentenstoffes erhitzt wird, bis das Wasser und alle durch Hydrolyse und/oder Pyrolyse entstehenden leichtflüchtigen Anteile entfernt sind.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhält man transparente Mehrkomponentenstoffe bereits bei Temperaturen, die weit unter der Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes liegen. Das beruht vermutlich darauf, daß die Komponenten infolge ihrer Reaktionsfähigkeit bereits in dem Lösungsmittel und/oder während des anschließenden Erhitzens Bindungen miteinander eingehen und aus diesen Verbindungen Molekülreste hydrolytisch und/oder pyrolytisch unter Bildung der transparenten Mehrkomponentenstoffe abgespalten werden, wodurch sich die ansonsten erforderlichen hohen Temperaturen erübrigen. Die transparenten Mehrkomponentenstoffe können glasiger oder kristalliner Natur sein.

Im Falle der Bildung von Mehrkomponentengläsern werden lediglich Temperaturen im Transformationsbereich der Gläser oder darunter, also weit unterhalb der üblichen Schmelztemperatur benötigt. Im Falle der Herstellung eines Borosilikatglases beträgt diese Temperatur z. B. 560°C . Die Erfindung beinhaltet daher ein neues und allgemeines Prinzip zur Herstellung von Gläsern ohne Schmelzfluß.

Soll ein Mehrkomponentenglas entstehen, wird das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so gewählt, daß das Mischungsverhältnis der resultierenden Oxide im bekannten Glasgebiet des betreffenden Mehrkomponentensystems liegt. Soll eine kristalline Phase resultieren, so wird das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten entsprechend gewählt. Soll ein teils glasiges, teils kristallines System resultieren, beispielsweise eine Glaskeramik, so wird das Mischungsverhältnis z. B. entsprechend einer Glaskeramik eingestellt und enthält insbesondere Keimbildner, wodurch zunächst ein ausschließlich glasiges System entsteht, das durch ein entsprechendes Temperaturprogramm zur partiellen Kristallisation gebracht wird. Es ist dabei möglich, daß ebenso wie beim Erschmelzen eines Glases durch teilweise Verflüchtigung einer Komponente eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses eintritt, was beim Ansatz berücksichtigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur

Herstellung von Schichten auf Substraten geeignet, jedoch ist es auch möglich, grobe Körner oder Brocken des transparenten Mehrkomponentenstoffes herzustellen. Das Verfahren kann folgendermaßen durchgeführt werden: In ein Lösungsmittel werden miteinander reagierende Einzelkomponenten des gewünschten Mehrkomponentenstoffes nacheinander eingeführt und gelöst. Als Lösungsmittel werden Alkohole bevorzugt, jedoch sind auch andere organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Ketone und Ester, auch in Mischung untereinander und mit Wasser, geeignet. Die Einzelkomponenten werden bevorzugt, jedoch keineswegs ausschließlich, als Alkoholate eingeführt. Gegebenenfalls können auch gewisse Chloride und auch Borsäure, Phosphorpentoxid oder Arsenpentoxid verwendet werden. Neben den Alkoholaten von Elementen aus höheren Gruppen des Periodischen Systems, wie beispielsweise des Siliciums, Titans, Zirkons, Aluminiums oder Bleis, sind vor allem die der ersten beiden Hauptgruppen hervorzuheben, wie z. B. des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums und Bariums. Im Falle der Herstellung von Gläsern erlaubt das Verfahren gemäß der Erfindung somit die nahezu beliebige Einführung von Glasbildnern und vor allem Glaswandlern. Da wahrscheinlich schon bei der Zubereitung dieser Ausgangslösungen eine Reaktion zwischen den Einzelkomponenten, z. B. zu löslichen Komplexen, eintritt, ist die Reihenfolge der Zugabe von Bedeutung. Es kann in wenigen Vorversuchen festgestellt werden, wie die Reihenfolge sein muß, um vorzeitige Ausfällungen zu vermeiden. In manchen Fällen werden zur Stabilisierung der Lösung Chelatbildner zugesetzt, wie beispielsweise Azetylaceton oder Triäthanolamin. Die Weiterverarbeitung ist verschieden, je nachdem, ob dünne Schichten auf Substraten oder körniges Material hergestellt werden sollen.

Im Falle der Herstellung von dünnen Schichten können die zu beschichtenden Formkörper in die Lösung getaucht und mit gleichbleibender Geschwindigkeit herausgezogen werden. Im Falle der Herstellung von Körnern kann die Lösung langsam eingedampft werden. Anschließend wird allmählich erhitzt auf Temperaturen, die weit unter der Schmelztemperatur des transparenten Mehrkomponentenstoffes liegen, im Falle von Gläsern vorzugsweise bis zu Temperaturen im Transformationsbereich. Die ablaufenden Reaktionen sind in erster Linie hydrolytischer Art, möglicherweise zum Teil auch pyrolytischer Art. Der Lösung kann Wasser zugesetzt werden; dieses kann insbesondere der umgebenden Luftfeuchtigkeit entstammen. Dadurch werden von den gebildeten Komplexen Reste, wie Alkohole und Chlorwasserstoff, abgespalten. Durch Polykondensationsreaktionen, auch unter Abspaltung von Wasser, verfestigen sich die Mehrkomponentenstoffe und werden zunehmend unlöslicher, bis bei erhöhter Temperatur alle »Hilfsreste«, die die hohe Reaktivität bedingten, abgespalten sind und nur noch der transparente Mehrkomponentenstoff vorliegt. Im Falle der Gläser liegt der bisher nicht bekannte Fall vor, daß durch Vernetzungsreaktion mehrfunktioneller Verbindungen nach den Methoden der organischen Chemie zunächst unlösliche Polykondensate entstehen, die nach Entfernen der letzten »Hilfsreste« zu einem thermoplastischen Stoff, nämlich zu Glas, werden.

Die Vorteile des Verfahrens gemäß der Erfindung sind:

1. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von bekannten Gläsern bei bisher nicht erreichten niedrigen Temperaturen.
2. Das Verfahren ermöglicht das Aufbringen von Glasschichten von nahezu beliebiger Zusammensetzung.
3. Mit diesen Gläsern können auch solche Substrate, beispielsweise andere Gläser oder Metalle, beschichtet werden, deren Erweichungstemperaturen unterhalb der Schmelztemperaturen der aufgetragenen Gläser liegen.
4. Die Erfindung ermöglicht die Ausnutzung der von den im Schmelzfluß hergestellten gleichen Gläsern bekannten chemischen, optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften an dünnen Schichten. Beispielsweise können empfindliche Gläser mit chemisch beständigen Schutzschichten versehen werden. Das ist besonders wertvoll bei solchen Gläsern, deren optische Eigenschaften auf Kosten der chemischen Beständigkeit hochgezüchtet worden sind.
5. Das Verfahren vermeidet auf Grund der niedrigen Temperatur alle Nachteile, die das übliche Schmelzverfahren auf Grund der hohen Temperatur hat, wie beispielsweise allein schon den Aufwand zur Erreichung dieser hohen Temperatur, den Angriff auf die Schmelzgefäße oder die Gefahr der Kristallisation bei hoher Temperatur.
6. Das Verfahren erlaubt auch die Herstellung von solchen Glassystemen, die auf Grund der unter 5 für das Schmelzverfahren genannten Schwierigkeiten überhaupt nicht herstellbar waren. Bei einem infolge seiner Kristallisationsfreudigkeit im Schmelzfluß nicht herstellbaren Glas können durch anschließendes Erhitzen der Glasbrocken auf Temperaturen bei oder dicht oberhalb der Transformationstemperatur und Verpressen bei dieser Temperatur Formkörper hergestellt werden.
7. Das Verfahren ist hinsichtlich der Variationsfähigkeit in der Zusammensetzung der herzustellenden transparenten Mehrkomponentenstoffe sehr allgemein, weil im Lösungsmittel, in der Art der Substitution der einzubringenden Elemente und damit in ihrer Reaktivität, Löslichkeit und Hydrolysierbarkeit und Pyrolysierbarkeit, leicht einstellbare Parameter vorliegen, mit denen das Verfahren gesteuert werden kann, ohne daß sie einen Einfluß auf das Endprodukt haben.
8. Der Transformationsbereich kann in weiten Grenzen eingestellt werden durch Änderung von Art und Menge der Einzelkomponenten. So können z. B. Schichten mit verhältnismäßig niedrigen Transformationstemperaturen gezielt hergestellt werden, was bei Einzeloxiden oder Mischoxiden in der Regel nicht der Fall ist. Solche Schichten können sich durch das Erhitzen im Tg-Bereich ordnen und verdichten.
9. Optische, chemische, mechanische oder elektrische Eigenschaften der Gläser können ohne größeren Aufwand innerhalb gewisser Grenzen nach Maß eingestellt werden.
10. Schichten gemäß der Erfindung können auf Metalle aufgebracht und diese dadurch elektrisch isoliert werden.
11. Schichten gemäß der Erfindung verhindern oder hemmen die Verzunderung von Metallen, beispielsweise von Eisen und Messing, bei erhöhter Temperatur.

12. Schichten gemäß der Erfindung, deren Zusammensetzung einer üblichen Glaskeramik entspricht, lassen sich wie die entsprechende erschmolzene Glaskeramik durch eine Temperaturbehandlung in den glasig-kristallinen Zustand überführen.
13. Schichten gemäß der Erfindung können auf Substrate aufgebracht werden, deren Erweichungspunkt höher als der der Schichten ist, und anschließend kann die Schicht auf- und an das Substrat angeschmolzen werden.

Beispiel 1

Borosilikatglas

Herstellung der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

- 50 g Äthanol (trocken) + 0,5 g Acetylaceton
 102 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
 5,3 g $\text{Al}(\text{O sec. C}_4\text{H}_9)_3$
 10,5 g NaOCH_3 (Lösung in Methanol entsprechend 172 g $\text{Na}_2\text{O/l}$)
 1,4 g KOC_2H_5 (Lösung in Äthanol entsprechend 218 g $\text{K}_2\text{O/l}$)

Der bei Zugabe des Aluminium-sekündär-butylats auftretende Niederschlag wird durch Rühren unter Erhitzen auf 70°C in Lösung gebracht. Anschließend werden 11,2 g H_3BO_3 gelöst in 120 ml siedendem Äthanol, zugegeben. Der sich bildende Niederschlag ist nach 5 Minuten gelöst. Die Lösung ist dunkelgelb gefärbt und enthält, umgerechnet auf die Oxide:

- 12,7% B_2O_3
 80,9% SiO_2
 3,6% Na_2O
 2,2% Al_2O_3
 0,6% K_2O

wobei der Gesamtoxidgehalt der Lösung 160 g/l beträgt. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ist die Lösung beständig.

Herstellung dünner Schichten

Die Lösung wird mit Äthanol und Acetylaceton auf 30 g Gesamtoxid/l und 20 g Acetylaceton/l verdünnt. Eine Belegglasplatte wird eingetaucht und mit der Geschwindigkeit von 5 cm/Minute herausgezogen (bei 22°C und 6 g Feuchte/m³) und anschließend kurz auf 560°C erhitzt. Bei der Konzentration von 30 g Gesamtoxid/l liegt die Dicke der Einfachschichten in der Größenordnung von 100 bis etwa 600 Å. Um dickere Schichten zu erhalten, kann beispielsweise die Bor-

säurekonzentration auf 18% erhöht werden, wodurch das Aufbringen von transparenten Schichten bei einer Konzentration von 80 g Gesamtoxid/l ermöglicht wird. So hergestellte Schichten haben Dicken in der Größenordnung von 1000 bis etwa 5000 Å. Die Dicke kann weiter erhöht werden durch Mehrfachbeschichtung und durch Erhöhung der Viskosität der Lösung, was durch Anhydrosieren erreicht wird.

- In die gleiche Lösung werden an Stelle der Belegglasplatte (Eisen, Messing, Platin, Molybdän, Silber), eine Porzellanplatte, ein Lithiumfluorid-Preßling (polykristallines LiF als IR-durchlässiges Material), eine Platte aus Opalglas und eine Platte aus Glaskeramik getaucht, unter gleichen klimatischen Bedingungen herausgezogen und auf 450°C erhitzt, wobei sich die gleiche Borosilikatglasschicht ausbildet.

Eigenschaften der Schichten

- Die Schicht ist klar durchsichtig und stahlgriffelfest. Das Infrarotspektrum zeigt die typische Kurve eines Borosilikatglases.

- Mittels dickerer Schichten (Mehrfachschichten) lassen sich Metalle elektrisch isolieren. Diese Schichten verhindern oder hemmen gleichzeitig die Verzunderung von Metallen, z. B. von Eisen. So verzundert ein so beschichtetes Eisenblech nicht, wenn es 3 Stunden auf 800°C erhitzt wird. Ein unbeschichtetes Eisenblech ist unter solch harten Bedingungen völlig verzundert. Das Anlaufen von Messing wird ebenfalls verhindert. Ein unbehandeltes Messingblech läuft bei 530°C sehr schnell an, während ein beschichtetes Messingblech seine blanke Oberfläche behält.

- Ebenfalls wird die Korrosion von Messing verhindert oder stark verzögert. Beschichtetes Molybdän wird bei 450°C an Luft nicht verändert. Beschichtetes Silber wird von H_2S nicht schwarz gefärbt.

Herstellung von Glasbrocken

- Die verdünnte Lösung mit 30 g Gesamtoxid/l wird in einem Becherglas offen an der Luft 24 h stehen gelassen. Sie erstarrt zu einer gallertartigen Masse, die anschließend langsam während 9 Stunden auf 150°C erhitzt wird. Dabei wird sie rissig und zerfällt in kleine gelbe Bröckchen.

- Nach Erhitzen dieser Bröckchen auf 530°C erhält man farblose, glasklare Bröckchen. Die Bröckchen können bei oder dicht oberhalb der Transformations-temperatur zu Formkörpern verpreßt werden (630 bis 700°C; 100 t). Die nachstehende Vergleichstabelle zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Gläser qualitativ den nach üblichen Schmelzverfahren hergestellten Gläsern entsprechen:

| | Glas gemäß der Erfindung | Glas hergestellt nach üblichem Schmelzverfahren |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|
| SiO_2 | 86,85 Gewichtsprozent | 87,99 Gewichtsprozent |
| B_2O_3 | 5,91 Gewichtsprozent | 4,97 Gewichtsprozent |
| Al_2O_3 | 2,62 Gewichtsprozent | 2,62 Gewichtsprozent |
| Na_2O | 3,92 Gewichtsprozent | 3,67 Gewichtsprozent |
| K_2O | 0,66 Gewichtsprozent | 0,67 Gewichtsprozent |
| Rest H_2O | 0,036 Gewichtsprozent | 0,023 Gewichtsprozent |
| Rest C | 0,0002 Gewichtsprozent | — |

(Fortsetzung vorstehender Tabelle)

| | Glas gemäß der Erfindung | Glas hergestellt nach üblichem Schmelzverfahren |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Dichte $D_{20}^{\circ\text{C}}$ [g/cm ³] | 2,28 | 2,27 |
| Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20}^{\text{bis } 300}$ - [1/°C] | $32 \cdot 10^{-7}$ | $32 \cdot 10^{-7}$ |
| Transformationstemperatur T_g [°C] | 590 | 610 |
| Ritzhärte | ritzt Fensterglas | ritzt Fensterglas |
| Hydrolytische Widerstandsfähigkeit nach DIN 12 111 | 0,007 mg Na ₂ O/g Glasgries | 0,005 mg Na ₂ O/g Glasgries |
| Entspricht der hydrolytischen Klasse | 1 | 1 |
| Brechzahl n_{d20} | 1,477 | 1,474 |
| Abbesche Zahl v_d | 65 | 65 |
| Röntgenbeugungsanalyse | kein kristalliner Phasengehalt | kein kristalliner Phasengehalt |

Auch das Zähigkeitsverhalten im Temperaturgebiet entspricht bei einem erfindungsgemäß hergestellten Glas dem eines erschmolzenen, aber im übrigen analogen Glases.

Beispiel 2

Phosphat-Silikat-Glas

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff in nachstehender Reihenfolge gegeben:

55 g Äthanol (trocken)

4,5 g Acetylaceton

13,4 g Si(OCH₃)₄

10,7 g Al(O sec. C₄H₉)₃

dann wird 5 Minuten am Rückfluß gekocht, worauf

1,4 ml Ba(OC₂H₅)₂ (Lösung in C₂H₅OH
entsprechend 146 g BaO/l)

1 ml Ca(OC₂H₅)₂ (Lösung in C₂H₅OH
entsprechend 70,7 g CaO/l)

1 ml Mg(OCH₃)₂ (Lösung in CH₃OH
entsprechend 16,3 g MgO/l)

0,4 g H₃BO₃ (gelöst in 15 ml heißem C₂H₅OH)

0,8 g P₂O₅

0,01 g As₂O₅ } zusammen in 15 ml C₂H₅OH gelöst

zugesetzt werden.

Die Lösung ist klar, gelb gefärbt und enthält, umgerechnet auf Oxide, etwa 80 g Gesamtoxid/l, wobei die Konzentration der Oxide folgende ist:

| | |
|--------------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 60,0% |
| Al ₂ O ₃ | 25,2% |
| MgO | 0,02% |
| P ₂ O ₅ | 9,0% |
| B ₂ O ₃ | 2,6% |
| CaO | 0,78% |
| BaO | 2,3% |
| As ₂ O ₅ | 0,1% |

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ist die Lösung beständig.

Herstellung dünner Schichten

Die Lösung wird mit Äthanol auf 50 g Gesamt-
oxid/l verdünnt. Eine Belegglasplatte wird eingetaucht,
mit der Geschwindigkeit von 27 cm/Minute herausge-
zogen und anschließend 15 Minuten auf 520°C erhitzt.

Eigenschaften der Schicht

Die Schicht ist glasklar und stahlgriffelfest. Mittels der Mikrosonde wurde in einer analog auf ein Platinblech aufgetragenen Schicht qualitativ nachgewiesen: Si, Al, Mg, P, Ca, Ba, C (B ist mittels dieser Methode hier nicht nachweisbar). Kristallphasen wurden nicht gefunden.

Bei Einfachbeschichtung beträgt die Dicke etwa 250 nm. Eine zur Hälfte beschichtete Belegglasplatte wird in einer Wechselklimakammer bewittert. Die Belegglashälfte ist nach 144 Stunden deutlich angegriffen, die beschichtete Hälfte nicht.

Ebenfalls zur Hälfte beschichtet wurden die Barium-Lanthan-Bor-Silikatgläser (1), Barium-Lanthan-Silicium-Boratgläser (2), Erdalkali-Bor-Phosphatgläser (3) und ein extrem empfindliches Boratglas (4). (1) und (2) wurden sowohl gegen den Angriff von Wasser bei 55°C und 72 Stunden stabilisiert als auch gegen den Angriff in einer Wechselklimakammer. Beschichtetes (3) wird in der Wechselklimakammer geprüft und zeigt erst nach 100 Stunden eine Verschlechterung der Schicht, während unbeschichtetes (3) bereits nach 30 Stunden völlig undurchsichtig ist. Bei diesen drei Gläsern erzielt man mit analog aufgetragenen SiO₂-Schichten keine solche Schutzwirkung. Das empfindliche Boratglas ist ungeschützt in 55°C warmem Wasser sehr schnell angegriffen, während es beschichtet nach 3 Stunden noch keinen Angriff zeigt.

Herstellung von körnigem Material

Eine Lösung mit 30 g Gesamtoxid/l (Äthanol) wird in einem Becherglas offen an der Luft stengelassen, bis sie zu einer gallertartigen Masse erstarrt. Anschließend wird langsam auf 250°C erhitzt, 12 Stunden bei 250°C belassen und abschließend 24 Stunden auf 620°C erhitzt. Die neben einigen dunklen Verunreinigungen erhaltenen Bröckchen sind glasklar, hart und spröde.

Beispiel 3

Bleisilikatglas

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

10 g Äthanol

15,7 g Si(OCH₃)₄

4,7 g NaOCH₃ (Lösung in CH₃OH
entsprechend 172 g Na₂O/l)

47,2 g Pb(OC₂H₅)₂ (Lösung in C₂H₅OH
entsprechend 68 g PbO/l)

Die Lösung ist leicht gelb gefärbt und enthält, umgerechnet auf Oxide, folgende Konzentration:

62% SiO_2
30% PbO
8% Na_2O

wobei der Gesamtoxidgehalt der Lösung etwa 120 g/l beträgt.

Herstellung dünner Schichten

Die Lösung wird mit Äthanol auf 10 g Gesamt-oxid/l verdünnt und mit 2% Triäthanolamin stabilisiert. Eine Belegglasscheibe wird eingetaucht, herausgezogen (5 cm/Min. Ziegeschwindigkeit) und 15 Minuten bei 450°C behandelt.

Eigenschaften der Schicht

Die Schicht ist transparent und reflektierend. Sie ist stahlgriffelfest. Mittels der Mikrosonde wurden Si, Pb, Na in einer auf ein Platinblech aufgetragenen Schicht qualitativ nachgewiesen.

Beispiel 4

Schichten mit Eukryptitgehalt

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

400 ml Äthanol
2,5 ml Acetylaceton
54 g $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
36 g LiOC_2H_5 (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 92 g $\text{Li}_2\text{O}/\text{l}$)
34 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Die erhaltene klare Lösung ist leicht braun gefärbt und stabil. Sie enthält, umgerechnet auf Oxide, etwa 53 g/l Gesamtoxid/l in folgendem Molverhältnis: 1 Li_2O · 1 Al_2O_3 · 2 SiO_2 .

Herstellen von Schichten

Aus einer Lösung mit ~53 g Gesamtoxid/l wurde eine Belegglasscheibe mit einer Geschwindigkeit von 27 cm/Min. gezogen und die Schicht bei 600°C eingebrannt.

Eigenschaften der Schicht

Die Schicht ist transparent, messinggriffelfest und fast stahlgriffelfest.

Herstellung von körnigem Material

Die Lösung mit ~53 g Gesamtoxid/l wurde an der Luft eintrocknen gelassen und anschließend allmählich erhitzt bis maximal 600°C. Die erhaltenen Bröckchen sind hart und spröde. Die röntgenographische Untersuchung ergab: Kristallgehalt $40 \pm 15\%$; h-Eukryptit, Kristalle ~200 Å.

Beispiel 5

Glaskeramik

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

100 ml Äthanol (trocken)
2,8 g Acetylaceton
10,4 g $\text{Al}(\text{O sec. C}_2\text{H}_5)_3$

Es wurde 5 Minuten unter Rückfluß gekocht, dann wurden

15,6 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
0,3 ml NaOCH_3 (Lösung in CH_3OH ,
entsprechend 172 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$)
0,6 ml $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 290 g ZrO_2/l)
1,1 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (gelöst in 10 ml Äthanol)
0,7 g P_2O_5 (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 57,8 g $\text{Li}_2\text{O}/\text{l}$)
6,6 ml LiOC_2H_5 (Lösung in CH_3OH ,
entsprechend 16,3 g MgO/l)
8,6 ml $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$

15 zugesetzt.

Die Lösung ist leicht gelb gefärbt und nur begrenzt stabil, sie enthält, umgerechnet auf Oxide, folgende Konzentration:

SiO_2 61,4%
 Al_2O_3 21,6%
 P_2O_5 6,8%
 Li_2O 3,8%
 MgO 1,4%
 Na_2O 0,5%
 TiO_2 2,6%
 ZrO_2 1,9%

wobei der Gesamtoxidgehalt der Lösung etwa 77 g/l beträgt.

Herstellen von Schichten

Schichten wurden auf Apparate und Laborglas aus einer Lösung mit 77 g Gesamtoxid/l bei 27 cm/Min. Ziegeschwindigkeit aufgebracht und bei 580°C 30 Minuten eingebrannt. Die Schichten sind hart, transparent und reflektierend.

Herstellung von körnigem Material

Wegen des schwierigen Nachweises kristalliner Phasen in dünnen Schichten wurden Bröckchen hergestellt durch Hydrolyse der Lösung unter gleichzeitigem Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft und anschließend allmählichem Erhitzen bis auf 620°C. Dabei entstanden neben klar durchsichtigen Bröckchen in geringem Maße auch schwarze Bröckchen, vermutlich durch Verkohlungen von Anteilen, deren Hydrolyse vor Erreichen hoher Temperaturen noch nicht vollständig war. Die entstandenen klaren Bröckchen enthielten keine kristallinen Anteile. Entsprechend dem Temperprogramm für die völlig analoge, aber aus dem Schmelzfluß hergestellte Glaskeramik wurden die klaren Bröckchen mit der Geschwindigkeit von 120°C/Std. bis auf 680°C erhitzt, 2 Stunden dort belassen, anschließend mit 60°C/Stunde auf 830°C erhitzt, 3 Stunden dort belassen und abgekühlt. Genau wie bei der erschmolzenen Glaskeramik (Schmelzbedingungen 1600°C, Kühlung 680°C) entstanden Hochquarzmischkristalle und ZrO_2 -haltige Keimphasen. Die Kristallisationseigenschaften entsprechen denen der erschmolzenen Glaskeramik.

Beispiel 6

Glaskeramik

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

a) 100 ml Äthanol (trocken)

15,7 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

2,8 g Acetylaceton

10,5 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

Dann wurde 5 Minuten unter Rückfluß gekocht, worauf

4,9 ml LiOC_2H_5 (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 57,8 g $\text{Li}_2\text{O}/\text{l}$)
0,2 ml KOC_2H_5 (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 221 g $\text{K}_2\text{O}/\text{l}$)
0,7 ml $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 49,2 g CaO/l)
1,1 ml $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
entsprechend 142,5 g BaO/l)
31,8 ml Zn-Acetyl-
acetonat (Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, unter
Zusatz von 2% Acetylaceton,
entsprechend 19,2 g ZnO/l)
0,8 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
0,6 ml $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ (Lösung in Isopropanol,
entsprechend 290 g ZrO_2/l)
3,8 ml $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ (Lösung in CH_3OH ,
entsprechend 29,4 g MgO/l)

zugegeben wurden.

Die Lösung ist leicht gelb gefärbt und nur begrenzt stabil. Sie enthält, umgerechnet auf Oxide, folgende Konzentrationen:

| | |
|-------------------------|--------|
| SiO_2 | 62,00% |
| Al_2O_3 | 21,85% |
| ZnO | 6,16% |
| Li_2O | 2,82% |
| TiO_2 | 1,77% |
| ZrO_2 | 1,77% |
| BaO | 1,61% |
| MgO | 1,11% |
| CaO | 0,50% |
| K_2O | 0,40% |

Der Gesamtoxidgehalt der Lösung beträgt etwa 57,9 g/l.

b) Es wurde die völlig gleiche Lösung unter Verzicht auf die Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 hergestellt.

Herstellen von Schichten

Dünne, transparente Schichten wurden erhalten durch Ziehen aus verdünnten Lösungen [(10 g Gesamt-oxid/l bei Lösung a) und 40 g Gesamt-oxid/l bei Lösung b)] mit anschließendem Erhitzen bis 630°C.

Herstellung von Bröckchen

Wegen des schwierigen Nachweises kristalliner Phasen in dünnen Schichten wurden Bröckchen hergestellt durch Hydrolyse der Lösung unter gleichzeitigem Verdampfen des Lösungsmittels an Luft und anschließender Erhitzung bis 530°C bei a) und 620°C bei b). Die entstandenen Bröckchen waren zum Teil dunkelbraun, vermutlich durch Verkohlungen von Anteilen, deren Hydrolyse vor Erreichen hoher Temperaturen noch nicht vollständig war.

Die an beiden Sorten durchgeführte Differential-Thermo-Analyse ergab einen Kristallisations-Peak bei der Glaskeramik a), in der die Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 enthalten sind, und keinen Kristallisations-Peak bei der Glaskeramik b), in der die Keimbildner fehlen.

Beispiel 7

Silikatglas mit hohem Alkaligehalt

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff nacheinander gegeben:

300,0 g Äthanol (trocken)

28,9 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

2,0 g Acetylaceton

Dann wurde am Rückfluß gekocht, bis die Lösung klar war, worauf

121,5 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in 120 ml Äthanol

31,5 ml NaOCH_3 (Lösung in CH_3OH ,
entsprechend 172 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$)

zugefügt wurden.

Die Lösung ist rotbraun gefärbt und stabil. Sie enthält, umgerechnet auf Oxide, folgende Konzentration:

| | |
|-------------------------|-----|
| SiO_2 | 80% |
| Na_2O | 10% |
| Al_2O_3 | 10% |

Der Gesamtoxidgehalt der Lösung beträgt etwa 80 g/l.

Aus einer Lösung von 10 g Gesamt-oxid/l wurden mit 5 cm/Min. Ziehgeschwindigkeit Schichten auf Glaträger aufgebracht, die nach Erhitzen auf 500°C glasklar waren.

Beispiel 8

Magnesium-Aluminium-Spinell

Herstellen der Lösung

In einen mit Rührer versehenen 2-l-Zweihalskolben werden nacheinander gegeben:

250 ml i-Propanol

147 g $\text{Al}(\text{OiC}_4\text{H}_9)_3$

30 ml Acetylaceton

Es wird so lange gerührt, bis das $\text{Al}(\text{OiC}_4\text{H}_9)_3$ klar in Lösung gegangen ist.

Dann werden weiter zugegeben:

300 ml Äthanol (99,9%/ig)

345 ml $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ (Lösung in Methanol,
entsprechend 35,2 g MgO/l)

Die erhaltene klare Lösung ist leicht gelb gefärbt. Sie enthält, umgerechnet auf Oxide, etwa 38 g/l Gesamt-oxidgehalt in folgendem Molverhältnis: 1 $\text{MgO} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3$.

Herstellung dünner Schichten

Die Lösung wird auf 30 g Gesamt-oxid/l mit Äthanol verdünnt. Eine Gelegglasscheibe wird eingetaucht und mit der Geschwindigkeit von 5 cm/Min. gleichmäßig herausgezogen. Anschließend wird die Schicht 30 Minuten bei 500°C eingebrannt.

Eigenschaften der Schicht

Die Schicht ist transparent und stahlgriffelfest.

Herstellung von körnigem Material

Die Lösung mit 38 g Gesamt-oxid/l läßt man 3 Tage in einem Becherglas an der Luft hydrolysieren. Die entstehenden Bröckchen werden in 4 Stunden auf 250°C gebracht und dort weitere 4 Stunden belassen. Danach wird 4 Stunden auf 530°C, anschließend 16 Stunden auf 620°C erhitzt.

Man erhält helle, klare Bröckchen. Die röntgenographische Analyse ergab: Spinell, Kristallgröße etwa 100 Å.

Spinelle nach bekannten Verfahren aus $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ herzustellen, gelingt nicht bei Temperaturen unterhalb 850°C.

Vergleichsbeispiel

In einer Porzellanschale wurden 45,3 g $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit 25,6 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im eigenen Kristallwasser geschmolzen und zu einer homogenen Flüssigkeit verrührt. Bei Erwärmung entweicht zunächst das Kristallwasser, später werden nitrose Gase sowie SO_3 abgespalten. Nach 2stündigem Tempern bei 620°C kann röntgenographisch kein Spinell in dem weißen Pulver festgestellt werden. Erst nach Erhitzen auf 850°C über 24 Stunden wandeln sich die gemischten Oxide anteilweise in Spinell um.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von transparenten glasigen, kristallinen oder glasig-kristallinen, anorganischen Mehrkomponentenstoffen, vorzugsweise in dünnen Schichten, ohne Durchlaufen einer Schmelzphase, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive Einzelkomponenten als vorzugsweise hydrolysierbare Metallverbindungen, insbesondere der Elemente der Hauptgruppen I bis III des Periodischen Systems, neben anderen reaktiven Metallverbindungen in Lösung gebracht und in Lösung miteinander umgesetzt werden, so daß eine das gebildete Reaktionsprodukt enthaltende, homogene Lösung entsteht, danach das Lösungsmittel in Gegenwart von Feuchtigkeit verdampft wird und abschließend auf Temperaturen erhitzt wird, die weit unterhalb des Schmelzpunktes bzw. Schmelzbereiches des Mehrkomponentenstoffes liegen, bis alle durch Hydrolyse und/oder Pyrolyse entstehenden flüchtigen Komponenten entfernt sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdampfen des Lösungsmittels und das Erhitzen in Gegenwart von Feuchtigkeit vorgenommen wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so gewählt wird, daß der resultierende Mehrkomponentenstoff im bekannten Glasgebiet des betreffenden Mehrkomponentensystems liegt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so gewählt wird, daß der resultierende Mehrkomponentenstoff außerhalb

des Glasgebietes des betreffenden Mehrkomponentensystems liegt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so gewählt wird, daß der resultierende Mehrkomponentenstoff der Zusammensetzung nach einer Glaskeramik entspricht; insbesondere also Keimbildner enthält, und durch nachfolgende Temperaturbehandlung in den glasig-kristallinen Zustand umgewandelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle eines glasigen Mehrkomponentensystems das Erhitzen bis maximal zum Transformationsbereich durchgeführt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktive Komponenten Alkoholate, insbesondere solche der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodischen Systems, verwendet werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Borsäure der Lösung zugesetzt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorpentoxid und/oder Arsenpentoxid der Lösung zugesetzt wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche Stabilisatoren, wie beispielsweise Acetylaceton, der Lösung zugesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß hydrolytisch oder pyrolytisch zersetzbare Verbindungen, wie beispielsweise Ester, Chloride oder zersetzliche Salze, der Lösung zugesetzt werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zur Erzeugung von körnigem Material eingedampft und anschließend erhitzt wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht auf Substrate aufgebracht wird, deren Schmelzpunkt oberhalb der höchsten Behandlungstemperatur liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht auf Gläser aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht auf Metalle aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht nach dem Aufbringen aufgeschmolzen wird.

17. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Material bei erhöhter Temperatur, z. B. im Falle von Gläsern bei Temperaturen im Transformationsbereich, zu Formkörpern verpreßt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.